

PATENT ABSTRACT OF JAPAN

(11)Publication number : S 45-439
(43)Date of publication of application : Jan. 8, 1970
(21)Application number : S 41-3776
(22)Date of filing : Jan. 24, 1966

(54) Title: A pressure-sensitive adhesive composition

(57)Abstract:

Claim 1

A pressure-sensitive adhesive composition having excellent resistance to corrosion and contamination comprising

(1), (a) 75-99 (chemical equivalent weight)% of butyl acrylate, or 75 to 99 (chemical equivalent weight)% including 50 (chemical equivalent weight)% or more of butyl acrylate, and at least one or two monomers selected from lower acrylate having 8 carbon number or lower other than butyl acrylate, lower methacrylate having 8 carbon number or lower, vinyl acetate, acrylonitril, and styrol,

(b) at least one polymer prepared from 1 to 25 chemical equivalent weight)% of at least one monomer as represented by chemical formula (A) (wherein R₁ is hydrogen or methyl group, R₂ is C₂ or C₃ alkylene having at least 2 carbon number located between adjacent oxygen atoms; and

(2) 0.2 to 3.0 (chemical equivalent weight)% at least one nonacidic multifunctional compound as a crosslinking agent

⑩日本分類
24 J 64
26 B 154

日本国特許庁

⑪特許出願公告
昭 45-439

⑩特 許 公 報

⑫公告 昭和45年(1970)1月8日

発明の数 1

(全4頁)

1

⑬感圧性粘着組成物

⑭特 願 昭 41-3776

⑮出 願 昭 41(1966)1月24日

⑯発 明 者 野田謙

茨木市下穂積1の1の2日東電気
工業株式会社

同 山本良大

同 所

同 大森三郎

同 所

⑰出 願 人 日東電気工業株式会社

茨木市下穂積1の1の2

代 表 者 皆川利男

発明の詳細な説明

本発明は金属材料の表面を腐食及び汚染することのない耐腐食性及び耐汚染性に優れた性能を有する常態粘着性にして圧力に敏感な感圧性粘着組成物に係り、特に本発明の組成物は感圧性テープ用粘着剤として用いた場合、溶剤に対して強い抵抗力を有し広い温度範囲に亘つて変型せず、且又、感圧性テープを金属表面に貼り合せ、保護用、被覆用、固定用などに使用した場合、金属表面を腐食せず、従つて電線用テープとして有用な感圧性粘着組成物に関するものである。従来、常態粘着性にして圧力に敏感な粘着テープ或いはシートは多種多様の用途に広く使用されているが、或種の使用目的例えば変圧器用油、自動車や航空機用液体、その他普通の溶剤と接触する電線、ケーブルの如き物品に対する絶縁用、識別用或いは保護用として用いる特殊な用途に対しては、耐溶剤性であることが要求される。耐溶剤性を付与せしめた接着組成物としては例えば特公昭36-88号に記載されているように非第3級アルコールのアクリル酸エステル単量体とカルボニル基を有するモノエチレン性単量体の共重合体に多官能基アミンを配合したものは既に公知である。

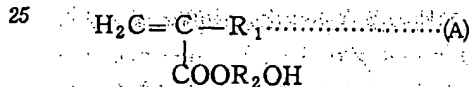
2

併しながら前記のものは広い温度範囲に亘つて使用した場合、接着力が不均一となる欠点を有し、又、モノエチレン性単量体としてアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸等の如く酸性成分を有しているためこのような単量体との共重合体は化学的に中性ではないため、耐溶剤性にはなり得るが、長期の使用においては皮膚をおかしたり、金属性容器或いは特に重要な問題として銅線を腐食する傾向が大なるため、使用用途に著しい制限を受ける欠点を有している。

本発明の目的は鋼板、ステンレス或いは銅線などの金属材料の表面に対する耐腐食性、及び耐汚染性において優れた信頼性を有し、且、溶剤に対する強い抵抗力と広い温度範囲に亘つて使用可能な感圧性粘着組成物を提供することにある。他の目的は以下の説明により明らかとなるであろう。

本発明によれば(1)、(a)アクリル酸ブチル75〜99(当量)%,またはアクリル酸ブチル50(当量)%以上にアクリル酸ブチル以外の低級アクリル酸エステル(炭素数8以下)、メタクリル酸エステル(炭素数8以下)、酢酸ビニル、アクリロニトリル、スチロールの1種または2種以上の単量体を加えて計75〜99(当量)%と

(b) 一般式



(式中R₁は水素原子またはメチル基、R₂は2個または3個の炭素数を有するアルキレン基であり隣接する酸素原子間の鎖中において伸びている少なくとも2個の炭素原子を有する)で表わされる少なくとも一つの単量体の1〜25(当量)%よりなる共重合体に(2)架橋剤として、多価アルコール、アルキルエーテル化メラミン、アルキルエーテル化尿素樹脂、ジ、トリ、イソシアネート化合物、或いはそれらの誘導体などの非酸性多官能性化合物の少なくとも1種を前記単量体(b)のアルコール性水酸基に対し0.1〜3当量、配合した混合物より

3

りなる感圧性粘着組成物が提供される。

即ち本発明においては共重合し得る単量体として、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、またはメタクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピルまたはメタクリル酸2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸3-ヒドロキシプロピルまたはメタクリル酸3-ヒドロキシプロピルまたはこのような水酸基含有単量体を1~2.5(当量)%含むことを特徴とするものであり、この単量体をアクリル酸ブチルを主体とした他の共重合し得る単量体7.5~9.9(当量)%の共単量体として重合せしめた共重合体はそれ自身で極めて強力な粘着性を有し-3~0℃の低温でも粘着性を失わず、金属材料の表面を腐食或いは汚染することがないことが見出された。

更に驚くべき利点は広範囲の温度(-20~60℃)に亘つて粘着力及び凝集力などの温度変化が少ないことである。

併しながらこれをそのままテープ用粘着剤として支持体に塗布乾燥した場合、溶剤に対する抵抗力は小さく変圧器用油或いは普通の溶剤の存在下では凝集力が低下し被着面よりテープがはがれたり、糸引きして固着性を失う。また、常温においては或程度使用に耐え得るものであるが80~120℃の高温にさらした時、流動性を帯び液体に近い挙動を示し、粘着剤としてはそのままでは好ましいものとはいえない。

それゆえ本発明ではアクリル酸ブチルと式(A)で表わされるアルコール性水酸基を有するエチレン系単量体よりなる共重合高分子物に前記共重合高分子物の線状構造の任意に存在するアルコール性水酸基と易反応性の多官能性化合物例えばグリセリン、トリメチロールプロパン、1,4-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコールの如き多価アルコール、エチルエーテル化メラミン、プロピルエーテル化メラミン、ブチルエーテル化メラミンの如きアルキルエーテル化メラミン、エチルエーテル化尿素樹脂、プロピルエーテル化尿素樹脂、ブチルエーテル化尿素樹脂の如きアルキルエーテル化尿素樹脂、或いはトルエンジイソシアネート、P-1イソシアントリフェニルメタンの如きジ、トリイソシアネート化合物或いはそれらの誘導体などを溶媒中で混合したものまたはこれを加熱して溶媒中で部分架橋したものをテープ支持体に塗布後乾燥と共にすみやかに反応架橋せしめ、三次元

4

化した高分子物を得る。

或いはまたテープ支持体に塗布乾燥した状態では部分架橋せしめておき、テープを被着体に貼り合せた後、比較的短時間再加熱するだけで架橋反応を完結させることによって熱硬化性のテープとすることができる。

前記の如きアルコール性水酸基と易反応性の多官能性化合物による架橋反応は三次元構造を提供し粘着性と共に内部凝集力に優れているため、このもの単独でも粘着組成物として使用されるが、必要に応じ附加的の配合剤、例えば粘着付与剤、可塑剤、安定剤、着色剤、充填剤等を配合してもよい。

本発明の粘着組成物は前記の如き組成より構成されるものであるが、共重合高分子物を組成するアクリル酸ブチル成分は5.0~9.9(当量)%の割合で使用した場合好ましい結果を与える。5.0%以下では(1)強い粘着性が得られないこと、(2)低温では糊全体が固化する傾向を生じ0℃以下の温度でテープが使用できなくなるごとの二点の理由より採用できない。また9.9%以上では架橋反応にあずかる式(A)で表わされるアルコール性水酸基の含有量が不足し満足な三次元構造を提出し得ないためである。

またアクリル酸ブチル以外の低級アクリル酸エステル(炭素数8以下)、メタクリル酸エステル(炭素数8以下)、酢酸ビニル、アクリロニトリル、スチロールは使用される種々の支持体への接着性の増加と粘着力、凝集力の調整のために有効であるので場合に応じて使用されるが粘着力と低温でのテープの特性を害さないために、アクリル酸ブチルは5.0(当量)%以上を必要とするためその残りの比率に限定される。

また、架橋反応にあずかる式(A)で表わされるアルコール性水酸基を有するエチレン系単量体は1~2.5(当量)%の範囲で使用した場合広範囲の温度(-20~60℃)に亘つて粘着力及び凝集力の温度変化を僅少にすることができる。1%以下では後に共重合高分子を非酸性多官能性化合物と反応を行なう場合に全アルコール性水酸基が反応しても尚架橋数が不足で凝集力に欠け、80~120℃の高温では粘着剤が流動性を帯びる。また、耐溶剤性に欠けるため本発明の目的には使用できない。

また、2.5%以上では粘着力及び凝集力の温度変化が大きくなり特に低温において粘着力の低下

5

をきたすため採用できない。

更に、架橋剤としての多官能性化合物としては、無水フタル酸、無水ピロメリット酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸などの芳香族酸性多官能性化合物も耐溶剤性、凝集性を向上せしめる点のみを目的とする場合には使用してもよいが、本発明の主目的とする耐腐食性を完全に阻害するため本発明においてはその使用は禁止すべきである。それ故、金属材料特に銅線、銅板などの腐食或いは汚染を防止することを目的とする本発明においては酸性多官能化合物は好ましいものとはいえず、多価アルコール、アルキルエーテル化メラミン樹脂、アルキルエーテル化尿素樹脂、ジ、トリイソシアネート化合物或いはその誘導体などの非酸性多官能性化合物が好適であつて、単量体(b)のアルコール性水酸基1当量に対し0.1~3当量の範囲で使用した場合良好な結果を与える。3当量以上使用した場合には架橋反応完結後も過剰の架橋剤が残存し粘着組成物の粘着力、凝集力に影響する場合があるため好ましいものではない。

以上のように本発明の粘着組成物はアクリル酸ブチルを主体とした単量体とメタクリル酸2-ヒドロキシエチルの如き式(A)にて示されるアルコール性水酸基を有する単量体よりなる共重合体に架橋剤として非酸性多官能性化合物を配合したものであるが、特に前記のアルコール性水酸基を有する単量体を共単量体として使用することにより、金属材料に対する腐食或いは汚染を完全に防止し得られると共に粘着組成物として必要な接着性、粘着性、伸張性、並に凝集性のバランスのとれた特性が広範囲の温度(-20~60℃)に互つて維持せられ低温特性、及び高温特性に優れた粘着組成物が得られることは本発明の著しい特徴である。

本発明によつて得られる利益は後記の各実施例によつて例証される。これらの実施例において試験法の一つとして次の電食試験が用いられる。

電食試験

この試験はASTM-D-1000-48Tに従つて行なう。試験テープと弗素樹脂コーティングクロスとの間にサンドイッチ状に2本の0.18mmφの裸銅線を5mmの間隔で圧着する。この試験片を、50℃、98%PH以上中に保ち、2本の銅線の両端に250Vの電圧を2.0時間印加する。その後銅線を取り除き陽極と陰極の

6

抗張力を測定する。腐食率は次式により求める。

$$\text{腐食率} = \frac{\text{陽極の銅線の張力}}{\text{陰極の銅線の張力}}$$

以下本発明の実施例について説明するが、本発明はこれらに限定されるものではなく本発明の精神を逸脱せざる範囲において種々の変形が可能である。尚実施例中部とあるのは重量部を示す。

実施例 1

190部(94.8(当量)%)のアクリル酸ブチル、10部(5.2(当量)%)のメタクリル酸2-ヒドロキシエチル、100部のトルエン溶媒及び0.5部の過酸化ベンゾイル触媒からなる混合物を窒素気流下にゆつくりと攪拌しながら65~68℃で4時間保持すると粘稠な溶液が得られる。更に重合度及び重合率を上げるため過酸化ベンゾイル、0.5部を加えトルエン15.0部を3時間かかつて滴下する。得られた重合体溶液は約43%のゴム状物質を含み粘度約450.0CPであつた。

この重合物中のアルコール性水酸基は約5(当量)%であり、前記重合体溶液にブチルエーテル化メラミン(日本ライヒ社製J-820)1.5部(約0.8当量)添加し均一に混合して粘着組成物を得る。

これを透明ポリエステルフィルムに塗布し120℃で5分間乾燥すると乾燥時に架橋反応が進み優れた接着性と凝集性を有する粘着テープが得られる。該テープを2mm厚の銅板に貼合せ18.0度剝離試験(引張速度300mm/min)において20℃で1.2kg/19mm幅の粘着力を有し、また-20℃において0.9kg/19mm幅、60℃において1.1kg/19mm幅の粘着力を示し広い温度範囲に互つて充分使用し得るものであつた。

次に腐食試験として、銅板に試験テープを貼合せたものを相対湿度100%、50℃で48時間保存した結果、耐腐食性は極めて良好で銅板表面の腐食(青色変化)或いは汚染は全く見られなかつた。また、ASTM-D-1000-48Tによる電食試験においては腐食率0.98という優れた値を示した。

実施例 2

185部(93.9(当量)%)のアクリル酸ブチル5部(3.5(当量)%)の酢酸ビニル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル5部(2.6当量)、

15.0部のトルエン及び0.5部の過酸化ベンゾイルからなる混合物を窒素気流下に攪拌しながら65~68℃で3時間半保持すると粘稠化する。更にトルエン10.0部及び過酸化ベンゾイルを加え3時間反応を進せしめると重合率9.8%の重合体溶液が得られる。この重合体溶液に架橋剤としてデスモジュールL(ドイツ、バイエル社製トルエンジイソシアネート安定化物)6部(約0.6(当量)%)を添加し均一に混合して粘度約5000°C Pの粘着組成物を得る。

該粘着組成物を40~45℃で2分間予備加熱を行ない一部三次元化してこれを硬質ポリ塩化ビニルフィルムに塗布し120℃で2分間乾燥して粘着テープを得る。

この粘着テープは耐溶剤性に優れアセトン、酢酸エチル及びn-ヘプタン等の有機溶剤に対して実質的に不溶であり、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素には幾分膨潤するが溶剤揮散後は常態の接着力に回復した。接着力は非常に大きく、実施例1と同様の引張速度で剝離した場合は硬質塩化ビニルフィルムが測定時に切断してしまう程度である。耐腐食性に関しては実施例1と同様な結果を得た。

実施例 3

19.8部(9.1:2(当量)%)のアクリル酸ブチル、2部(8.8(当量)%)のアクリル酸3-ヒドロキシプロピル、25.0部のベンゼン及びアゾビスイソブチロニトリル0.5部からなる混合物を実施例1と同様にして反応を行ない重合率9.5%、粘度約5000°C Pの重合体溶液を得た。この重合体溶液中のアクリル酸3-ヒドロキシプロピル含有量は約7(当量)%)であり、架橋剤としてネオペンチルグリコール1部(2.7当量)及びニカノールH(キシレン樹脂)20部を配合し均一に混合しながら追加のベンゼンにより粘度を調整して粘着組成物を得る。得られた粘着組成物をブチラール樹脂で背面処理した綿布に塗布し100℃で5分間乾燥して熱硬化性テープを得る。

このテープは20℃で接着力(1.9mm幅のテープをベークライト板に貼り合わせ1.80℃の角速度で300mm/minの速さで引張る)2.1kgを

示し140℃、1.5分間の加熱硬化後には接着力9.5kgを示す。また、銅板に対する腐食試験及び電食試験は実施例1同様良好で耐溶剤性に関しては実施例2同様の抵抗力を示した。

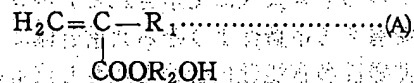
比較例

実施例1において得られた重合体溶液に架橋剤としてヘキサヒドロ無水フタル酸2部(約1.1当量)を添加し均一に混合して得た粘着組成物は実施例1と同様の接着力及び広範囲の温度に互に接着特性を有するが、金属材料例えば銅線或いは銅板を汚染する傾向は免れ得ない。併しながら金属材料以外の物品への適用は何ら制限を受けない。

特許請求の範囲

1 (i) (a) アクリル酸ブチル75~99(当量)%, またはアクリル酸ブチル50(当量)%以上にアクリル酸ブチル以外の低級アクリル酸エステル(炭素数8以下)、メタクリル酸エステル(炭素数8以下)、酢酸ビニル、アクリロニトリル、スチロールの1種または2種以上の単量体を加えて計75~99(当量)%と

(b) 一般式



(式中R₁は水素原子またはメチル基、R₂は2個または3個の炭素数を有するアルキレン基であり隣接する酸素原子間の鎖中において伸びている少なくとも2個の炭素原子を有する)で表わされる少なくとも一つの単量体の1~2.5(当量)%よりなる共重合体に(2)架橋剤として非酸性多官能性化合物の少なくとも1種を前記単量体(b)のアルコール性水酸基に対し0.2~3当量配合することを特徴とする金属材料表面に対する耐腐食性及び耐汚染性に優れた性能を有する感圧性粘着組成物。

引用文献

特 公 昭37-1471
米 国 特 許 第2923653